(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-245792

(43)公開日 平成8年(1996)9月24日

(51) Int.Cl. ⁶		識別記号	庁内整理番号	FΙ			技術表示箇所
C08G	77/14	NUG		C08G	77/14	NUG	
C08L	83/04	LRX		C08L	83/04	LRX	
H01L	21/312			H01L	21/312	С	
// H01L	21/768				21/90	s	

審査請求 未請求 請求項の数5 OL (全 13 頁)

		番重明水 木明水 開水項の数5 01 (主 13 貝)
(21)出願番号	特顯平7-51202	(71)出願人 000006013 三菱電機株式会社
(22)出顧日	平成7年(1995)3月10日	東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 (72)発明者 山本 茂之
		尼崎市塚口本町八丁目1番1号 三菱電機 株式会社中央研究所内
		(72)発明者 西村 浩之 尼崎市塚口本町八丁目1番1号 三菱電機 株式会社中央研究所内
		(72)発明者 足達 廣士 尼崎市塚口本町八丁目1番1号 三菱電機 株式会社中央研究所内
		(74)代理人 弁理士 田澤 博昭 (外2名)

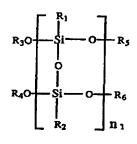
(54) 【発明の名称】 シリコーンラダーポリマー、シリコーンラダープレポリマーおよびそれらの製造方法

(57)【要約】

【目的】 高純度で高分子量のシリコーンラダーポリマー、高純度のシリコーンラダープレポリマーおよびそれらの製造方法を得ることを目的とする。

【構成】 ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1ppm以下、ウランおよびトリウムの各含有量が1ppb以下である。

[化8]



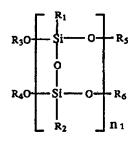
(式中、 R_1 は水素原子を、 R_2 は水素原子、低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を示し、 R_3 , R_4 , R_5 , R_6 は水素原子または低級アルキル基を、

 n_1 は600~1000の自然数を示す) のシリコーンラダーボリマーおよびその製造方法を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マ グネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1ppm 以下であり、ウランおよびトリウムの各含有量が1pp b以下である一般式(1):

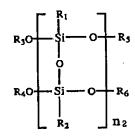
【化1】



(式中、R1は水素原子を、R2は水素原子、低級アル キル基、アルケニル基またはアリール基を示し、R,, R., R., R. は水素原子または低級アルキル基を、 n, は600~1000の自然数を示す) で表される シリコーンラダーポリマー。

【請求項2】 ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マ 20 グネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1ppm 以下であり、ウランおよびトリウムの各含有量が1pp b以下である一般式(2):

【化2】



(式中、R、は水素原子を、R、は水素原子、低級アル キル基、アルケニル基またはアリール基を示し、R,, R_{\bullet} , R_{\circ} , R_{\circ} は水素原子または低級アルキル基を、 n, は5~600の自然数を示す)で表されるシリコー ンラダープレポリマー。

【請求項3】 一般式(3):R,SiOR。OR。O

ルキル基を示す)で表されるトリアルコキシシラン化合 物または、前記一般式(3)で表されるトリアルコキシ シラン化合物と

一般式(4):R₁₁SiOR₈OR₉OR₁₀

(式中、R11は低級アルキル基、アルケニル基またはア リール基を、R., R., R., は低級アルキル基を示 す)で表されるトリアルコキシシラン化合物を有機溶媒 に溶解し、塩化水素を含む超純水を用いて冷却下で加水 分解した後、得られた加水分解物を超純水で洗浄すると とを特徴とする請求項2記載のシリコーンラダープレポ 50 ラダーポリマーを得ることを目的としており、さらにこ

リマーの製造方法。

【請求項4】 一般式(5): R,, S, i C 1,

(式中、R11は水素原子を示す)で表されるトリクロロ シラン化合物または、前記一般式(5)で表されるトリ クロロシラン化合物と

一般式(6):R,,SiCl,

(式中、R11は低級アルキル基、アルケニル基またはア リール基を示す)で表されるトリクロロシラン化合物を 有機溶媒に溶解し、超純水を用いて冷却下で加水分解し 10 た後、得られた加水分解物を超純水により洗浄すること を特徴とする請求項2記載のシリコーンラダープレポリ マーの製造方法。

【請求項5】 請求項2記載のシリコーンラダープレポ リマーの有機溶媒溶液に求核試薬を添加して脱水縮合し て得られた髙分子量物を、溶解再沈法によって精製する ことを特徴とする請求項1記載のシリコーンラダーポリ マーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【産業上の利用分野】との発明は、側鎖に水素原子を有 する髙純度のシリコーンラダーポリマー、シリコーンラ ダープレポリマーおよびそれらの製造方法に関するもの である。この発明の髙純度のシリコーンラダーポリマー は半導体などの保護膜、層間絶縁膜などとして好適に使 用できる。

[0002]

【従来の技術】従来から、シリコーンラダーポリマー は、この分子構造に起因して耐熱性、電気絶縁性、耐薬 品性に優れており、電子部品あるいは半導体装置などの 30 保護膜、層間絶縁膜用材料として用いられている。

【0003】例えば特開昭60-124943号公報に 従来のシリコーンラダーポリマーのの製造方法が示され ている。この製造方法では、まず有機溶媒溶液中でトリ エトキシランを加水分解しその後減圧下重合させジメチ ルクロロシランで末端修飾した後、有機溶媒で精製して シリコーンラダーポリマーを得る。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】従来のシリコーンラダ ーポリマーの製造方法は以上のように構成されているの 物や副生成物が含まれているなどの問題点があった。と れは、末端修飾後の精製が不十分であったり、加水分解 後の反応を35℃という髙温で行うなど不純物や副生成 物が除去されにくい条件で製造されるためである。さら に、得られたシリコーンラダーポリマーの分子量は10 万以下にとどまり、厚膜形成は困難であるなどの問題点 があった。

> 【0005】との発明は上記のような問題点を解消する ためになされたもので、高純度で高分子量のシリコーン

れを製造するための高純度のシリコーンラダープレポリ マーおよびそれらの製造方法を得ることを目的とする。 [0006]

【課題を解決するための手段】 請求項1の発明に係るシ リコーンラダーポリマーは、不純物の含有量が極めて少 なく、一般式(1):

[化3]

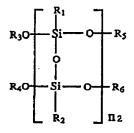
$$\begin{array}{c|c}
R_{3}O & S_{1} & \\
S_{1} & O \\
R_{4}O & S_{1} & O
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R_{5} & \\
R_{6} & \\
R_{2} & R_{1}
\end{array}$$

(式中、R, は水素原子を、R, は水素原子、低級アル キル基、アルケニル基またはアリール基を示し、R,, R. R. R. R. は水素原子または低級アルキル基を、 n, は600~1000の自然数を示す) で表される ものである。

【0007】請求項2の発明に係るシリコーンラダープ レポリマーは、不純物の含有量が極めて少なく、一般式 (2):

【化4】



(式中、R1 は水素原子を、R2 は水素原子、低級アル キル基、アルケニル基またはアリール基を示し、R,, R_{\bullet} , R_{\circ} , R_{\circ} は水素原子または低級アルキル基を、 n_1 は5~600の自然数を示す)で表されるものであ

【0008】請求項3の発明に係るシリコーンラダープ レポリマーの製造方法は、

一般式(3):R, SiOR, OR, OR10 (式中、R,は水素原子を、R,R,R,kukの低級ア ルキル基を示す)で表されるトリアルコキシシラン化合 物、または、これと

一般式(4):R₁₁SiOR₈OR₁₀ (式中、R₁₁は低級アルキル基、アルケニル基またはア リール基を、R。, R。, Rioは低級アルキル基を示 す)で表されるトリアルコキシシラン化合物を有機溶媒 に溶解し、塩化水素を含む超純水を用いて冷却下で加水 分解した後、得られた加水分解物を超純水で洗浄するも のである。

【0009】請求項4の発明に係るシリコーンラダープ レポリマーの製造方法は、

一般式(5):R₁,SiCl₁

(式中、R11は水素原子を示す)で表されるトリクロロ シラン化合物、または、これと

一般式(6): R₁, SiCl,

(式中、R11は低級アルキル基、アルケニル基またはア リール基を示す)で表されるトリクロロシラン化合物を 有機溶媒に溶解し、超純水を用いて冷却下で加水分解し 10 た後、得られた加水分解物を超純水により洗浄するもの である。

【0010】請求項5の発明に係るシリコーンラダープ レポリマーの製造方法は、シリコーンラダープレポリマ ーの有機溶媒溶液に求核試薬を添加して脱水縮合し、得 られた高分子量物を溶解再沈法によって精製するもので、 ある。以下に本発明をさらに詳細に説明する。

【0011】(高純度のシリコーンラダープレポリマー の製造)まず、原料について説明する。請求項3に係る シリコーンラダープレポリマーは、原料として、一般式 (3):R, SiOR。OR。OR1。(式中、R, は水 素原子を、 R_o , R_o , R_{10} は低級アルキル基を示 す)、および一般式(4):R.,SiOR。OR。OR 10(式中、R11は低級アルキル基、アルケニル基または アリール基を、R。, R。, R10は低級アルキル基を示 す)で表されるトリアルコキシシラン化合物を用いて製 造する。とのトリアルコキシシラン化合物は、あらかじ め減圧下で窒素気流中で蒸留して精製したものが好まし い。これらの原料は、水分に対する反応性が低く、大気 中に放置しても変化しにくいが、加水分解および重縮合 30 もしにくいという特徴を有している。

【0012】一般式(3):R, SiOR, OR, OR 1。(式中、R, は水素原子を、R, R, R, kt低級 アルキル基を示す)で表されるトリアルコキシシラン化 合物としては、例えば、トリメトキシシラン、トリエト キシシラン、トリプロポキシシランなどが挙げられる が、これらのみに限定されるものではない。

【0013】また、一般式(4):R₁₁SiOR。OR ,OR,。(式中、R,は低級アルキル基、アルケニル基 またはアリール基を、R。、R。、R1。は低級アルキル 40 基を示す)で示されるトリアルコキシシランとしては、 例えば、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエ トキシシラン、フェニルトリプロポキシシラン、2-フ ェニルビニルトリメトキシシラン、2-フェニルビニル トリエトキシシラン、2-フェニルビニルトリプロポキ シシラン、3-フェニルアリルトリメトキシシラン、3 -フェニルアリルトリエトキシシラン、3-フェニルア リルトリプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラ ン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリプロポキシ シラン、アリルトリメトキシシラン、アリルトリエトキ 50 シシラン、アリルトリプロポキシシラン、メチルトリメ

トキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリ プロポキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチル トリエトキシシラン、エチルトリプロポキシシラン、n プロピルトリメトキシシラン、n-プロピルトリエト キシシラン、n – プロピルトリプロポキシシランなどが 挙げられるが、これらのみに限定されるものではない。 【0014】また、請求項4に係る末端に水酸基を有す る高純度シリコーンラダープレポリマーは、原料とし て、一般式(5):R₁₂SiCl₁(式中、R₁₂は水素 原子を示す)で表されるトリクロロシラン化合物を用い 10 て製造する。このトリクロロシラン化合物はあらかじめ 滅圧下で窒素気流中で蒸留して精製したものが好まし い。精製したトリクロロシラン化合物は、空気中の湿気 によって容易に加水分解し、塩化水素を発生してシリカ となるので、湿気を含む空気中に曝さないようにして取 り扱うのが好ましい。

【0015】次に、製造方法について説明する。まず、 一般式(3), (4), (5) および(6) で表される トリアルコキシシラン化合物およびトリクロロシラン化 合物を有機溶媒に溶解する。その有機溶媒溶液中の濃度 20 については、通常有機溶媒溶液中において得られるシリ コーンラダープレポリマーの濃度が、0.01~0.3 g/mlとなるように調整されるのが好ましい。かかる シリコーンラダープレポリマーの濃度が0.01g/m 1 未満である場合、重合反応速度が遅くまた得られるシ リコーンラダープレポリマーは低分子量であるため、反 応停止後に洗浄した加水分解有機溶媒溶液は有機層と水 層に層分離しにくくなる。また、0.3g/m1を越え る場合、共加水分解時に発生した熱が有効に発散しない ために部分的な重合速度がもたらされ、シリコーンラダ 30 ープレポリマー中に不規則構造が導入されやすくなる。 【0016】上記有機溶媒としては加水分解物を溶解し うる非水系の有機溶媒が用いられる。かかる有機溶媒の 具体例としては、例えば、メチルイソブチルケトン、メ チルエチルケトンなどのケトン類、ジエチルエーテル、 イソプロピルエーテルなどのエーテル類、キシレン、ト ルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素などが挙げられ るが、これらの中では、電子工業用高純度薬品(ELグ レード)が好ましく、また、1種または2種以上混合し て用いるのが好ましい。

【0017】次に、請求項3に係るシリコーンラダープレポリマーを製造する際、塩化水素を含有する超純水を滴下する。この超純水として、不純物をできる限り除いた比抵抗が16MΩ・cm以上の純水が用いられる。共加水分解時に用いられる塩化水素を含有する超純水とは、原料である一般式(3)および一般式(4)で表される化合物の混合物1モル部に対して0.02~0.23モル部の塩化水素(ELグレード)を含有する純水をいう。0.02モル部未満の塩化水素は脱水縮合反応の触媒として働く効果が低いので反応速度が遅い。また、

0.23 モル部を越える場合、添加量に見合った触媒効果が得られないだけでなく、かえって脱水縮合反応の進行を阻害する傾向がある。

【0018】請求項4に係るシリコーンラダープレポリマーの製造では、一般式(5) および(6) で表されるトリクロロシラン化合物を有機溶媒に溶解した有機溶媒溶液に、冷却下、超純水を滴下する。超純水は塩化水素を含有しても含有しなくてもよい。超純水の滴下量は、原料1モルに対して0.5~20モルがよい。

【0019】請求項3および請求項4に係るシリコーンラダーポリマーの製造において、上記の有機溶媒溶液を冷却するとき、有機溶媒溶液の温度は、-30~30 ℃、特に-20~25℃となるよう調整するのが好ましい。温度が-30℃よりも低い場合、滴下した超純水が凝固し、加水分解が有効に進行しない。また、30℃を越える場合、加えた塩化水素の発散が進行しやすくなるので加水分解が速やかに進行しない。なお、超純水を滴下し終えた後は、加水分解反応を完結するために、さらに2~5時間攪拌を継続するのが好ましい。

【0020】反応終了後は、反応液は有機溶媒層と水層 の2層に分離する。次に、例えば、分液漏斗などを用い て下層の水層を除去し、シリコーンラダープレポリマー を含む有機溶媒層を回収する。回収された有機溶媒層 は、次に超純水によって洗浄するが、本発明はこの洗浄 方法に限定されるものではなく、公知の種々の方法が用 いられる。その一例を挙げれば、有機溶媒層を同容量の 前記超純水と混合し、攪拌あるいは振とうした後、有機 溶媒層を取り出す方法がある。かかる洗浄方法を採用し た場合には、この洗浄の操作を3回以上繰り返せば、シ リコーンラダープレポリマー中のナトリウムイオン、カ リウムイオンをはじめ、多量に発生する塩素イオンが容 易に取り除かれる。これらの不純物が除去されるのは、 得られたシリコーンラダープレポリマーが梯子型構造を 有するものであり、不純物が分子内に取り込まれにくい ためであると考えられる。なお、このシリコーンラダー プレポリマーは分子量が小さく、適当な溶媒を用いた通 常の沈澱法によっては回収することができないので、溶 媒を留去して乾固させ、粉末として回収するのが好まし

40 【0021】かくして、ナトリウム、カリウム、鉄、 銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量 が1ppm以下であり、ウランおよびトリウムの各含有 量が1ppb以下である重合度(n)が5~600の一 般式(2)で示される高純度のシリコーンラダープレポ リマーが回収される。

【0022】(高純度高分子量のシリコーンラダーポリマーの製造)一般式(1)において、重合度(n)が600~10000である高純度のシリコーンラダーポリマーは、上記シリコーンラダープレポリマーを含む有機溶媒溶液を、また、シリコーンラダープレポリマーを粉

末として回収した場合はシリコーンラダープレポリマーを有機溶媒に溶解した有機溶媒溶液を、例えば、フッ素樹脂製攪拌棒、還流冷却器およびデーンスタークトラップを備えた石英ガラス製フラスコに移す。次に、このフラスコ内に求核試薬を添加し、加熱することにより脱水縮合せしめて高分子量物を合成し、得られた高分子量物を溶解再沈法によって精製することにより、シリコーンラダーポリマーが得られる。

【0023】上記有機溶媒としては、シリコーンラダープレポリマーを溶解しうる非水系の有機溶媒が用いられ 10 る。かかる有機溶媒の具体例としては、例えば、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテルなどのエーテル類、キシレン、トルエン、ベンゼンなどの芳香族炭化水素などが挙げられるが、これらの中では、電子工業用高純度薬品(ELグレード)が好ましく、また、1 種または2種以上混合して用いるのが好ましい。

【0024】上記求核試薬としては、K、Na、Csなどの水酸化物があげられる。好ましくは、ELグレードの水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどを用いるのが20よい。求核試薬量は、シリコーンラダープレポリマーに対して0.01~5重量%、さらには0.05~3重量%であるのが好ましい。求核試薬量が0.01重量%未満である場合、触媒活性が小さくなってシリコーンラダープレポリマーの反応速度が小さくなり、また、5重量%を越える場合、求核試薬の存在で生じるシロキサン結合の解離が優先して、高分子量化しなくなる傾向がある。

【0025】次に、求核試薬を添加した有機溶媒層中 で、シリコーンラダープレポリマーは加熱下、脱水縮合 される。この際、加熱時間は、1時間以上であるのが好 ましい。加熱時間が1時間よりも短い場合には、反応が 進行しない場合がある。かくして、重合度(n)が60 0~1000である一般式(1)で示されるシリコー ンラダーポリマーが得られる。このポリマーの重合度 (n)は、溶媒と触媒の種類およびそれらの使用量なら びに縮合反応時間を適宜選択することにより調整する。 【0026】なお、得られたシリコーンラダーポリマー には求核試薬が不純物として微量ながら含有されている ので、溶解再沈法によって精製する。溶解再沈法とは、 不純物を含有する物質を良溶媒に溶解させた溶液を貧溶 媒に徐々に滴下して再沈澱させる精製方法をいう。良溶 媒としては、本発明においてはエーテル系の溶媒が用い られる。かかる良溶媒の代表例としてはテトラヒドロフ ランが挙げられる。なお、良溶媒は、あらかじめ蒸留さ れ、ついで開孔径が0.5μmのフィルターでろ過され ていることが好ましい。貧溶媒としては、本発明におい ては、アルコール系の溶媒が挙げられる。かかる貧溶媒 の代表例としては、メチルアルコールが挙げられる。な お、貧溶媒としては、ELグレードの高純度のものを用 50

いるととが望ましい。

(5)

【0027】上記良溶媒は、シリコーンラダーポリマーを含む反応溶液にシリコーンラダーポリマーの濃度が2~15重量%となるように添加される。シリコーンラダーポリマーの濃度が2重量%未満である場合、シリコーンラダーポリマーが再沈しにくく、精製するのが困難となり、また15重量%を越える場合、濃度が高すぎて求核試薬が分子間に取り込まれ易くなるために、再沈させて精製することが困難となる傾向にある。

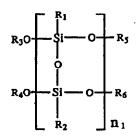
【0028】次に、良溶媒が添加されたシリコーンラダーポリマーを含む反応溶液に、貧溶媒を徐々に滴下する。かかる貧溶媒は、反応溶液量に対して5~20倍となるように添加するのが好ましい。貧溶媒の容量が5倍未満である場合、不純物イオンを除去しにくくなり、また20倍を越える場合、溶媒が無駄となる。なお、良溶媒を徐々に滴下するのは、不純物イオンの除去を効率よくするためである。このように、貧溶媒に添加することにより沈澱し、回収したシリコーンラダーポリマーは、さらに上記と同様にして良溶媒に溶解し、次いで貧溶媒に滴下して沈澱物として回収する。この精製の操作を3~5回繰り返すと求核試薬の含有量は1ppm以下となる。

【0029】得られたシリコーンラダーボリマーを赤外分光法で分析したところ、このボリマーが梯子型構造を有することを示すSi-〇-Siの非対称伸縮振動に帰属される吸収ピークが1135cm⁻¹と1045cm⁻¹に観測された。これによりこのボリマーがシリコーンラダーボリマーであることが確認された。かくして、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛および塩素の各含有量が1ppm以下であり、ウランおよびトリウムの各含有量が1ppb以下である重合度(n)が600~10000の一般式(1)で示される高純度シリコーンラダーボリマーが得られる。このシリコーンラダーボリマーは重量平均分子量が10万以上の高分子量である。

[0030]

【作用】請求項1の発明におけるシリコーンラダーポリマーは、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1ppm以下、ウランおよびトリウムの各含有量が1ppb以下であり、一般式(1):

【化5】

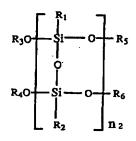


(式中、R、は水素原子を、R、は水素原子、低級アル

キル基、アルケニル基またはアリール基を示し、R₃, R₄, R₅, R₆ は水素原子または低級アルキル基を、 n_1 は $600\sim1000$ の自然数を示す)で表される。

【0031】請求項2の発明におけるシリコーンラダープレポリマーは、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1ppb以下、ウランおよびトリウムの各含有量が1ppb以下であり、一般式(2):

[化6]



(式中、R、は水素原子を、R、は水素原子、低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を示し、R、、R、、R、、R。は水素原子または低級アルキル基を、n、は5 \sim 600の自然数を示す)で表される。 【0032】請求項3の発明におけるシリコーンラダー

一般式(3): R, SiOR, OR, OR, OR, (式中、R, は水素原子を、R, R, R, R, は低級アルキル基を示す)で表されるトリアルコキシシラン化合

一般式(4): R₁₁ S i OR₈ OR₁ OR₁。

(式中、R11は低級アルキル基、アルケニル基またはアリール基を、R11、R11、は低級アルキル基を示す)で表されるトリアルコキシシラン化合物を有機溶媒に溶解し、塩化水素を含む超純水を用いて冷却下で加水分解した後、得られた加水分解物を超純水で洗浄する。 [0033]請求項4の発明におけるシリコーンラダープレポリマーの製造方法は、

一般式(5):R₁₂SiCl₃

プレポリマーの製造方法は、

物、または、これと

(式中、R1,は水素原子を示す)で表されるトリクロロシラン化合物、または、これと

一般式(6):R₁,SiCl₃

(式中、R.,は低級アルキル基、アルケニル基またはア リール基を示す)で表されるトリクロロシラン化合物を 有機溶媒に溶解し、超純水を用いて冷却下で加水分解した後、得られた加水分解物を超純水により洗浄する。 【0034】請求項5の発明におけるシリコーンラダープレポリマーの製造方法は、シリコーンラダープレポリマーの有機溶媒溶液に求核試薬を添加して脱水縮合し、得られた高分子量物を溶解再沈法によって精製する。 【0035】

10

【実施例】

実施例1~7.以下、この発明の一実施例を説明する。 10 表1に示す、原料である、種類(a)のトリアルコキシ シラン化合物(一般式(3))と種類(b)のトリアル コキシシラン化合物 (一般式(4))を減圧窒素気流下 で蒸留した。これと、表1に示すELグレードの有機溶 媒を、表1に示す配合量で配合し溶液を調整した。この 溶液を、滴下漏斗、温度計および攪拌棒を取り付けた2 Lの4つ口フラスコへ移し、表1に示す温度(加水分解 温度)に冷却した。冷却および攪拌下で、表1に示す量 の塩化水素を含む超純水を表1 に示す量だけ徐々に滴下 した。このときの発熱はあまり激しくなく、この滴下を 20 1~2時間かけて行った。滴下終了後、3時間攪拌を継 続し加水分解反応を完結させ、シリコーンラダープレポ リマーを得た。このプレポリマーの溶液を分液漏斗に移 し静置して2層に分離させた。下層の水層を除去し、シ リコーンラダープレポリマーを含む有機層を回収した。 この有機層に有機層と同体積の超純水を加えて振とうし て洗浄した。この操作を5回繰り返した。イオンクロマ トグラフィー分析装置(横河北辰電機(株)製、品番: IC-500) により、洗浄後のシリコーンラダープレ ポリマーに含有された不純物量を分析したところ、実施 例1~7で得られたシリコーンラダープレポリマー中の 塩素イオンの含有量はいずれも1回目の洗浄後では約1 000ppm、3回目の洗浄後では1ppm以下であっ た。また、カリウムイオン濃度も洗浄に伴い減少し、3 回目の洗浄後には、1 ppm以下であった。3回洗浄し た後のシリコーンラダープレポリマーの不純物含有量を 表2に示す。表2に示すように、このシリコーンラダー プレポリマーの不純物含有量は、ナトリウム、カリウ ム、鉄、銅、鉛および塩素が1ppm以下であり、ウラ ンおよびトリウムが1ppb以下であった。

40 [0036]

【表1】

実施例	溶質	L	原料	加水分解条件
	種類	量 (m l)	種類 (a) 種類 (b) 量 (a/	/ b) g 温度 超純水 塩化水素 (°C) m l) m o l 比
1	ジェチル	811	トリエトキシェテルトリ 100/	50 -10 150 0.05
	エーテル		シラン エトキシシラン	
2	トルエン	1000	トリエトキシメチルトリ 95/6	60 -20 180 0.15
			シラン エトキシシラン	
3	メチルイソ	900	トリエトキシ 100/	0 -202100.02
	ブチルケトン		シラン	
4	キシレン	1600	トリエトキシ ハープロピルトリ 50/1	105 5 150 0.08
		İ	シラン エトキシシラン	
5	ベンゼン	830	トリエトキシフェニルトリ 120/	60 0 170 0.23
			シラン エトキシシラン	
6	キシレン	790	トリエトキシ ピニルトリ 80/7	75 10 300 0.12
			シラン エトキシシラン	
7	メチルイソ	670	トリエトキシ エチルトリ 125/	25 250 0.2
	ブチルケトン		シラン エトキシシラン	

【0037】次に、実施例1~7で得られた各シリコーンラダープレポリマーの重量平均分子量をゲルバーミエーションクロマトグラフィー(日本分光(株)製、品

* を表2に示す。 【0038】

【表2】

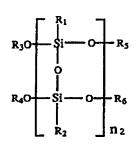
番: TRI-ROTAR-) により測定した。その結果*

不純物含有益 実施例 重量平均 不純物含有量(ppm) (ppb) 分子量 Cu РЬ Τh 0.8 0.8 0.8 0. 98 0.95 0.74 0.8 1 以下 以下 以下 以下 以下 以下 以下 12000 0. 75 0. 89 0. 79 0.8 0.8 .о. в 0.8 0.8 1 1 2 以下 以下 以下 以下 以下 以下 以下 0.8 2000 0. 91 0. 97 0. 92 0.8 0.8 0.8 0.8 3 以下 以下 以下 以下 以下 以下 以下 0.8 0. B 0.8 0.8 0.8 13600 0. 88 0. 84 0. 89 1 . 1 以下 以下 工以 以下 以下 以下 以下 0.8 0.8 8700 0. 79 0. 78 0. 76 0.8 0.8 0.8 1 1 5 以下 以下 以下 以下 以下 以下 NF 31000 0. 74 0. 88 0. 79 0.8 0.8 0.8 0.8 0.8 1 6 以下 以下 以下 以下 以下 以下 以下 1 0.8 0.8 0.8 0,8 1 7 9500 0. 68 0. 82 0. 9 Q. B 以下 以下 以下 工以 工以 以下 以下

【0039】さらに、実施例1~7で得られた各シリコ クが見ら ーンラダープレポリマーの構造を赤外分光法(日本分光 (196 (株)製、品番:FT/IR-111型)で調べたとこ らのシリ ろ、1100cm⁻¹付近にシロキサン結合のダブルピー 50 (2):

クが見られる(ジャーナルオブ ポリマーサイエンス (1963年刊)、C-1巻、83頁)ことから、これ らのシリコーンラダープレポリマーはいずれも一般式

[化7]



キル基、アルケニル基またはアリール基を示し、R,, R., R, R。は水素原子または低級アルキル基を、 n, は5~600の自然数を示す)で表される構造を有 することが確認された。

*【0040】比較例1~4. 配合量と加水分解温度を表 3に示すようにしたほかは、実施例1~7と同様にし て、表3に示す種類(a)と種類(b)のトリアルコキ シシラン化合物を加水分解した。比較例1、3では、加 水分解温度が−50℃と低いため、滴下した超純水は凝 固して加水分解反応が進行せず、分子量がきわめて小さ かった。また比較例2、4では、加水分解温度が40℃ と高いため、超純水と共に滴下する塩化水素の蒸発が激 しく、この場合も加水分解反応は進行しなかった。した (式中、R, は水素原子を、R, は水素原子、低級アル 10 がって、溶液は水洗によって精製することはできなかっ た。

[0041]

【表3】

比較例	溶媒		原料		加水分解	条件
;	種類	爱 (m l)	種類(a) 種類(b)	盘(a/b)g	温度 超純水 (℃) (m1)	塩化水素 m o l b
1	キシレン	950	トリエトキシ エチルトリ	100/65	-50180	0. 12
			シラン エトキシシラン			
2	ジエチル	700	トリエトキシメチルトリ	120/30	40210	0.05
	エーテル		シラン エトキシシラン			
3	キシレン	550	トリエトキシエチルトリ	95/55	-50220	0.1
			シラン エトキシシラン			
4	メチルイソ	1250	トリエトキシ n-プロピルトリ	115/40	40150	0. 07
	プチルケトン		シラン エトキシシラン]	

【0042】実施例8~14. 実施例1~7の方法にし たがって、表4に示すように、種類(a)と種類(b) のトリアルコキシシラン化合物を所定の配合量用いて高 純度のシリコーンラダープレポリマーを合成した。との シリコーンラダープレポリマーを含む溶液を、テフロン 攪拌棒、デーンスタークトラップおよび温度計をつけた 石英ガラス製2Lの4つ口フラスコに移した。求核試薬

として、メタノール(ELグレード)に溶解した濃度 30 0. 1g/m 1のKOH溶液を、表4に示すように、触 媒として所定量添加して、所定の温度で加熱して所定の 時間脱水縮合反応を行った。

[0043]

【表4】

実	淹	採	康	料	.tt	1水分解条件	加熱条件	• •
実施例	推類	量. (ml)	種類 種類 (a) (b)	量(a/b)8	温度	超納水 塩化水素(m l) moi比	試業重量 加熱時間 % (h)	温度 (°C)
8	ジェテル	650	トタエトキシ メチルトリ	80/80	- 2 0	1600.05	1 10	4 0
	1-75		シラン エトキシシラン					
9	1417	1500	192145 37414	100/10	- 5	1500.02	0.2 5	80
	1		957 E1#9957					1 1
1 0	ジェテル	700	1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-1-	125/80	o	2000.23	0.1 2	4 0
	エーテル		シラン エトキシシラン					
1 1	37847	1000	102145	150/0	- 2 0	150 0.1	0.05 3	8 0
	ブテルケトン		タラン					1
1 2	1827	800	192145 7:=#19	100/50	10	1700.15	0.15 20	6.0
		ļ	997 IF#999	,				1 1
1 3	キシレン	950	トリエトキン ピニホトリ	80/60	-10	130 0. 12	0.21 8	100
		ŀ	シラン エトキシシラ:	,	}			
1 4	17449	700	トリエトキシュテルトリ	70/50	2 5	2000.08	0.2 8	100
Ĭ .	ブチルケトン		957 IF4995	,				

【0044】所定の時間反応させた溶液は放冷後、ポリマー成分含有量が表5に示す濃度となるように精製したテトラヒドロフランを加え、充分に攪拌して溶液とした後、10倍量のメチルアルコール(ELグレード)に滴下し、高分子量のシリコーンラダーボリマーの沈澱物を回収した。沈澱物を乾燥後、前述したのと同じ所定の濃米

*度のテトラヒドロフラン溶液とし、沈澱させてシリコーンラダーポリマーを回収した。この操作を4回繰り返した。

[0045]

【表5】

実施例	含有量 (重量%)	重量平均 分子量		不纯物含有量(ppm)	不純物含有量 (ppb)
			Na K	Cl Fe Cu Pb Mg Mn	UTh
8	1 2	684000	0.950.79	0.860.80.80.80.80.8	1 1
				지지 지지 지지 지지 기계	以下以下
9	10	876000	0.690.91	0.870.80.80.80.80.8	1 1
				구성 구성 구성 구성 구성	以下以下
1 0	2	196000	0.890.85	0.96 0.8 0.8 0.8 0.8 0.8	1 1
				지도 지자 지자 지자 지자	以下以下
11	8	528000	0.820.98	0. 92 0. 8 0. 8 0. 8 0. 8 0. 8	1 1
				구성 구성 구성 구성	以下 以下
1 2	1 0	129000	0.650.73	0. 94 0. 8 0. 8 0. 8 0. 8 0. 8	1 1
				UT UT UT UT	以下以下
1 3	1 2	109000	0.870.89	0.810.80.80.80.80.8	11 1
				以下以下以下以下以下	구 보 구 보
14.	15	351000	0.840.85	0.720.80.80.80.80.8	1 1
				マス マス マス マス マス	以下以下

【0046】このようにして合成した高分子量シリコー ョンクロマトグラフィー (日本分光 (株) 製、品番: T ンラダーポリマーの重量平均分子量をゲルパーミエーシ 50 RI-ROTAR-) により測定した。また、ナトリウ

ムイオン、カリウムイオン、鉄イオン、銅イオン、鉛イオン濃度を原子吸光分析装置(島津製作所(株)製、品番: IC-500)で、塩素イオン濃度をイオンクロマトグラフィー分析装置(横河北辰電機(株)製、品番: IC-500)で、放射性元素のウラン、トリウムの各濃度を分光蛍光光度計(日立製作所(株)製、品番: MPF-4)で分析した。これらの結果を表5に示す。表5から明らかなように高純度のシリコーンラダーボリマーが得られた。また、不純物イオン濃度は再沈回数の増加に伴い減少した。

【0047】実施例15~21. 実施例1~7の方法に したがって、表6に示すように、種類(c)のトリクロ*

*ロシラン化合物(一般式(5))と種類(d)のトリクロロシラン化合物(一般式(6))を所定の配合量用いて高純度のシリコーンラダープレポリマーを含む溶液を、テフロン攪拌棒、デーンスタークトラップおよび温度計をつけた石英ガラス製2 Lの4つ口フラスコに移した。求核試薬として、メタノール(ELグレード)に溶解した濃度0.1g/mlのKOH溶液を、表6に示すように、触媒として所定量添加して、所定の温度で加熱して所定の時間脱水縮合反応を行った。

18

[0048]

【表6】

実施例	Ä	媒		原	Ħ	加水分解条件	加熱条件	
	種類	量 (ml)	種類 (c)	種類 (d)	量(c/d)g	温度 超純水(℃)(m)	状薬重量 加熱時間 % (h)	温度 (℃)
1 5	ジェチル	1000	19700	メチルトリ	90/50	-20 160	0.05 5	4 0
	エーテル		シラン	クロロシラン				
16	トルエン	550	19700	エテルトリ	80/80.	-10 150	0.08 20	60
		l	シラン	クロロシラン				
17	###4Y "	680	19700	n-1024}9	125/80	0 200	3 10	8 0
	ブチルケトン		シラン	クロロシラン		!		
18	キシレン	1200	19700		150/0	-5 170	1.5 5	·5 C
]	シラン					
19	ペンゼン	1500	19700	フェニあるり	100/50	-10 190	1. 2 2	6 0
			グラン	クロロシラン				
2 0	キシレン	820	14200	ドニケトリ	80/60	10 250	0.07 10	瑋潹
			シラン	クロロシラン				
2 1	1427	670	19700	エチルトリ	1 3 0/1 0 0	25 155	0.2 10	5 0
			シラン	クロロシラン		1 1		

【0049】所定の時間反応させた溶液は放冷後、ポリマー成分含有量が表7に示す濃度となるように精製したテトラヒドロフランを加え、充分に攪拌して溶液とした後、10倍量のメチルアルコール(ELグレード)に滴下し、高分子量のシリコーンラダーポリマーの沈澱物を回収した。沈澱物を乾燥後、前述で用いたものと同じ所

定の濃度のテトラヒドロフラン溶液とし、沈澱させてシ リコーンラダーポリマーを回収した。この操作を4回繰 り返した。

[0050]

【表7】

実施例	含有量(重量%)	重登平均 分子量		不鈍物含有量(ppm)		不純物含有量 (ppb)
			Na K	CI Fe Cu Pb	Mg Mn	U Th
15	1 5	884000	0.740.72	0.850.80.80.	0.80.8	1 1
	,	1		보 기가 보다 보다	以下以下	以下 以下
16	1 0	521000	0. 950. 95	0.920.80.80.	0. 8 0. 8	1 1
ļ				지의 구의 구의	以下以下	以下以下
17	5	169000	0. 92 0. 8	0. 68 0. 8 0. 8 0.	8 0.8 0.8	1 1
				지지 지지 지지	以下以下	지자 지대
1 B	2	465000	0. 880. 7	0.79 0.8 0.8 0.	8 0. 8 0. 8	1 1
				지수 지수 지수	以下以下	以下以下
19	6	171000	0. 690. 8	0.760.80.80.	8 0.8 0.8	1 1
				以下以下以下	以下以下	以下以下
20	8	109000	0 78 0 8	0.940.80.80.	8 0. 8 0. 8	1 1
				지 구의 구의	以下以下	以下以下
2 1	1 1 1	264000	0. 9 0. 8	20.880.80.80.	в о. в о. в	1 1
				지 구의 구의	국 교 국 교	以下以下

【0051】このようにして合成した高分子量シリコーンラダーボリマーの重量平均分子量をゲルバーミエーションクロマトグラフィー(日本分光(株)製、品番:TRI-ROTAR-)により測定した。また、ナトリウムイオン、カリウムイオン、鉄イオン、銅イオン、鉛イオン濃度を原子吸光分析装置(島津製作所(株)製、品番:IC-500)で、塩素イオン濃度をイオンクロマトグラフィー分析装置(横河北辰電機(株)製、品番:IC-500)で、放射性元素のウラン、トリウムの各濃度を分光蛍光光度計(日立製作所(株)製、品番:MPF-4)で分析した。これらの結果を表7に示す。表7から明らかなように高純度のシリコーンラダーポリマ

19

ーが得られた。また、不純物イオン濃度は再沈回数の増 加に伴い減少した。

【0052】比較例5~8.比較例1~4の方法にしたがって、表8に示す種類(c)と種類(d)のトリクロロシラン化合物を加水分解した。得られた加水分解物は、低分子量のために水洗によっては精製することはできず、そのまま表8に示す量のKOHを触媒として添加し、所定時間加熱して脱水縮合反応を行った。加水分解物はわずかに重合したので、水洗によって精製したが、表9に示すように不純物含有量は高かった。

[0053]

【表8】

海媒 (m l) (c) 2000 hyかロ 357 1650 hyのロ		商 (d) がかジラン かなジラン nずのどかりり		原料 加水分	西米分 (C) -20 -30	加水分解条件 温度 超純水 (%C) (ml) -20 150	発 8	五整条件 (h) 20 20	過 (°C) 8 0 4 0
- · · · · ·	1-5h 950 hybou 15x4 1200 hybou 15x4 1200 hybou 15x4 1200 hybou 15x4 1200 hybou		900557 n302849 900557 15849	95/40	- 4 0 - 3 0	170		1 0 2	1 0 0

[0054]

40 【表9】

比較例	重量平均 分子量	不鈍物含有量 (ppm)						不輔物含有量 (ppb)			
		N B K	С	l Fe	Cu	ΡЬ	Mg	Мп	u	Τh	
5	4 6 0 0	0.98	3 1.	5 0.9	0.9	0.9	0.9	0. 9	1. 5	1.5	
			以	下 以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下	
6	8 1 0 0	0. 95 1.	5 1.	5 0.9	0. 9	0.9	0.9	0: 9	1. 5	1.5	
			以	下 以下	以下	以下	不以	以下	以下	以下	
7	5 1 0 0	0. 97 2.	1 1.	5 0.9	0. 9	0. 9	0.9	0. 9	1. 5	1.5	
			צו	下 以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下	
8	4 3 0 0	0. 94 1.	2 1.	5 0.9	0. 9	0.9	0.9	0. 9	1. 5	1.5	
			႘	下 以下	以下	以下	以下	以下	以下	以下	

【0055】表1~表9の結果より、実施例1~21では、比較例1~8に比べ、ナトリウム、カリウム、塩素、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガン、ウランおよびトリウムなどの不純物の含有量がきわめて少ない高純度で、かつ高分子量のシリコーンラダーポリマーが得られたことがわかる。

[0056]

【発明の効果】以上のように、請求項1の発明によれば、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1ppb以下であり、重合度(n)が600~1000となるように構成したので、高純度で高分子量のシリコーンラダープレポリマーが得られる効果がある。したがって、半導体の表面保護膜、層間絶縁膜などに好適に使用することができ、半導体素子の信頼性向上に寄与できる効果がある。

【0057】請求項2の発明によれば、ナトリウム、カリウム、鉄、銅、鉛、マグネシウム、マンガンおよび塩素の各含有量が1ppm以下、ウランおよびトリウムの各含有量が1ppb以下となるように構成したので、高純度のシリコーンラダープレポリマーが得られる効果が

ある。

【0058】請求項3の発明によれば、一般式(3)のトリアルコキシシラン化合物または一般式(3)の化合物と一般式(4)のトリアルコキシシラン化合物を有機溶媒に溶解し、塩化水素を含む超純水を用いて冷却下で20加水分解した後、得られた加水分解物を超純水で洗浄するように構成したので、高純度のシリコーンラダープレポリマーが得られる効果がある。

【0059】請求項4の発明によれば、一般式(5)のトリクロロシラン化合物または一般式(5)の化合物と一般式(6)のトリクロロシラン化合物を有機溶媒に溶解し、超純水を用いて冷却下で加水分解した後、得られた加水分解物を超純水により洗浄するように構成したので、高純度のシリコーンラダープレポリマーが得られる効果がある。

30 【0060】請求項5の発明によれば、高純度のシリコーンラダープレポリマーの有機溶媒溶液に求核試薬を添加して脱水縮合して得られた高分子量物を、溶解再沈法によって精製するように構成したので、高純度で高分子量のシリコーンラダーポリマーが得られる効果がある。